

PAT-NO: JPO2001303218A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001303218 A

TITLE: HIGHLY CORROSION RESISTANT AND HIGH STRENGTH Fe-Cr
BASE
BULK AMORPHOUS ALLOY

PUBN-DATE: October 31, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INOUE, AKIHISA	N/A
CHO, TO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP	N/A

APPL-NO: JP2000126277

APPL-DATE: April 20, 2000

INT-CL (IPC): C22C045/02, C23C026/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve such a problem that, the conventional Fe-Cr series amorphous alloy, because of its small amorphous formability, the obtained amorphous alloy shape is limited to the thin strip one, filamentary one and powdery one, and the alloy has not been provided with dimensions applicable to general industrial materials.

SOLUTION: This highly corrosion resistant and high strength Fe-Cr base bulk amorphous alloy excellent in amorphous formability has a composition expressed by the formula of $Fe_{100-a-b-c}Cr_aTMB(C_{1-x}B_xP_y)_c$ [wherein, TM=at least one or more kinds selected from V, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni and Cu, and as to (a), (b), (c), (x) and (y), respectively, 5 atomic % \leq a \leq 30 atomic %, 5 atomic % \leq b \leq 20 atomic %, 10 atomic % \leq c \leq 35 atomic %, 25 atomic % \leq a+b \leq 50 atomic %, 35 atomic % \leq a+b+c \leq 60 atomic %, 0.11 \leq x \leq 0.85 and 0 \leq y \leq 0.57 are satisfied], containing an amorphous phase combining a super cooled liquid region of \geq 50 K and a glass transition temperature of \geq 850 K at \geq 50% by volume percentage and excellent in amorphous formability.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-303218

(P2001-303218A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl.⁷

C 22 C 45/02
C 23 C 26/00

識別記号

F I

C 22 C 45/02
C 23 C 26/00

テマコード(参考)

Z 4K044
L

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願2000-126277(P2000-126277)

(22)出願日

平成12年4月20日(2000.4.20)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住
宅11-806

(72)発明者 張 緯

宮城県仙台市太白区金剛沢3-17-30

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

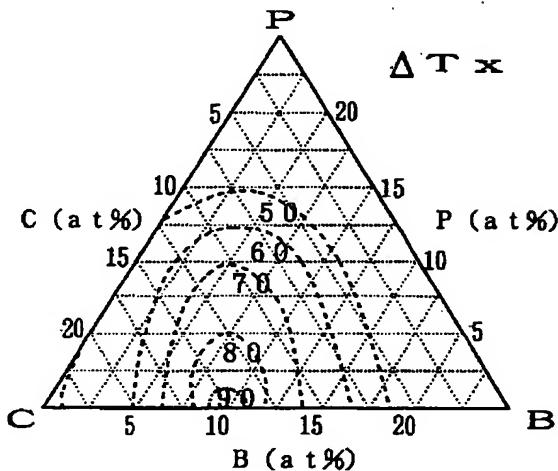
Fターム(参考) 4K044 AA01 AB03 AB05 AB10 BA01
BB01 BC01 BC02 BC07 CA24
CA27

(54)【発明の名称】 高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金

(57)【要約】

【目的】従来のFe-Cr系アモルファス合金は、アモルファス形成能が小さいために、得られるアモルファス合金形状が薄帯状、フィラメント状、粉粒体状に限られており、一般的な工業材料へ応用できる寸法を有しているとは言えなかった。

【構成】式: Fe_{100-a-b-c}Cr_aTM_b(C_{1-x}B_xP_y)_c [ただし、式中、TM=V, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cuの少なくとも一種以上、a, b, c, x, yは、それぞれ5原子%≤a≤30原子%, 5原子%≤b≤20原子%, 10原子%≤c≤35原子%, 25原子%≤a+b≤50原子%, 35原子%≤a+b+c≤60原子%, 0.11≤x≤0.85, 0≤y≤0.57]で示される組成を有し、50K以上の過冷却液体領域と850K以上のガラス遷移温度を兼備した非晶質相を体積100分率で50%以上含む非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $Fe_{100-a-b-c}Cr_xTM_b(C_{1-x}B_xP_y)_c$ [ただし、式中、 $TM=V, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cu$ の少なくとも一種以上、 a, b, c, x, y は、それぞれ5原子% $\leq a \leq 30$ 原子%、5原子% $\leq b \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq c \leq 35$ 原子%、25原子% $\leq a+b \leq 50$ 原子%、35原子% $\leq a+b+c \leq 60$ 原子%、 $0.11 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 \leq y \leq 0.57$] で示される組成を有し、50K以上の過冷却液体領域と850K以上のガラス遷移温度を兼備した非晶質相を体積100分率で50%以上含む非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金。

【請求項2】 TM が Mo であることを特徴とする請求項1記載の高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金。

【請求項3】 $0.5mm^2$ 以上の断面積と2,500MPa以上の圧縮強度を有していることを特徴とする請求項1記載の非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金。

【請求項4】 請求項1記載のFe-Cr基バルクアモルファス合金を被覆した耐蝕性基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、結晶化に対する過冷却液体の優れた安定性によって、厚みが数mmを上回るバルクアモルファス合金の形成を可能にすることが認識され、過冷却液体領域の幅が広いアモルファス合金が非常に注目されている。50Kを超える広い温度範囲の過冷却液体領域が、Mg系、ランタニド(Ln)系、Zr系、Fe系、Pd-Cu系、Co系、またはTi系合金など種々のアモルファス合金で得られることが報告されている。

【0003】 この経験則に従って、Fe系、Co系、およびTi系バルクアモルファス合金がここ数年の間に開発してきた。例えば、特開平10-265917号公報には、 ΔT_x が60K以上であり、式： $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xByT_z$ [式中、Mは、Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, W, Crのうちの1種又は2種以上からなる元素であり、Tは、Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Al, Si, Ge, C, Pのうちの1種又は2種以上の元素であり、かつ $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、17原子% $\leq y \leq 22$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 5$ 原子%である] からなる高硬度金属ガラス合金が開示されている。

【0004】 また、特開平11-71602号公報に

は、 ΔT_x が60K以上であり、式： $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xByT_z$ [ただし、 $0 \leq a \leq 0.29$ 、 $0 \leq b \leq 0.43$ 、5原子% $\leq x \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq y \leq 22$ 原子%、0原子% $\leq z \leq 5$ 原子%であり、Mは、Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, Vのうちの1種又は2種以上からなる元素、Tは、Cr, W, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Al, Si, Ge, C, Pのうちの1種又は2種以上の元素である] で示される合金粉末を焼結して微細な凹凸部を有する部品の製造方法が開示されている。

【0005】 本発明者らは、先に、30K以上の過冷却液体領域と800K以上のガラス遷移温度を兼備したアモルファス相を体積百分率で50%以上含む高強度・高耐蝕性Ni基アモルファス合金を発明し、特許出願した（特願平11-163045号）。また、式： $Ni_{80-w-x-y}Nb_wCr_xMo_yP_{20-z}B_z$ [ただし、式中のw, x, y, zは原子比率であり、 $0.1 \leq w \leq 1$ 、 $0, 0 \leq x \leq 20$ 、 $0 \leq y \leq 15$ 、 $4 \leq z \leq 6$] で示される組成を有し、過冷却液体領域 ΔT_x が50K以上である高強度・高耐蝕性Ni基アモルファス合金を発明し、特許出願した（特願平11-230951号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 $Fe_{72}Cr_8-P_{13}-C_7$ 、 $Fe_{45}Cr_{25}-Mo_{10}-P_{13}-C_7$ 、 $Fe_{50}-Cr_{16}-Mo_{16}-C_{18}$ の組成のアモルファス合金は優れた耐蝕性を有することが知られている。しかし、これらのFe-Cr系アモルファス合金は、アモルファス形成能が小さいために、得られるアモルファス合金形状が薄帯状、フィラメント状、粉粒体状に限られており、一般的な工業材料へ応用できる寸法を有しているとは言えなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、Fe-Cr系アモルファス合金においてバルクアモルファス合金が得られる条件を探査し、 $Fe-Cr-TM$ ($TM=V, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cu$) からなる3成分以上を基本成分とする合金系にCおよびBを加えたら成分以上の合金系、さらに、これにPを加えた6成分以上の合金系において50K以上の過冷却液体領域を有する非晶質形成能に優れ、かつ耐蝕性にも優れた高強度のFe-Cr基バルクアモルファス合金を見出した。

【0008】 すなわち、本発明は、式： $Fe_{100-a-b-c}Cr_xTM_b(C_{1-x}B_xP_y)_c$ [ただし、式中、 $TM=V, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cu$ の少なくとも一種以上、a, b, c, x, yは、それぞれ5原子% $\leq a \leq 30$ 原子%、5原子% $\leq b \leq 20$ 原子%、10原子% $\leq c \leq 35$ 原子%、25原子% $\leq a+b \leq 50$ 原子%、35原子% $\leq a+b+c \leq 60$ 原子%、 $0.11 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 \leq y \leq 0.57$] で示される組

成を有し、50K以上の過冷却液体領域と850K以上のガラス遷移温度を兼備した非晶質相を体積100分率で50%以上含む非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金である。

【0009】また、本発明は、0.5mm²以上の断面積と2,500MPa以上の圧縮強度を有していることを特徴とする上記の非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金である。

【0010】また、本発明は、上記の非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度Fe-Cr基バルクアモルファス合金を被覆した耐蝕性基材である。10

【0011】なお、本明細書中の「過冷却液体領域」とは、毎分40°Cの加熱速度で示差走査熱量分析を行うことにより得られるガラス遷移温度T_gと結晶化温度T_xの差ΔT_x(=T_x-T_g)で定義される。「過冷却液体領域」ΔT_xの値は、加工性を示す数値である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のFe-Cr基バルクアモルファス合金において、Crは耐蝕性の基本となる元素である。Crは、5原子%以上30原子%以下とする。5原子%未満では、高い耐食性が得られない。30原子%を超えると、非晶質形成能が低くなる。より好ましい範囲は、10原子%以上20原子%以下である。

【0013】TM群の元素であるV, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cuの少なくとも1種以上は、Crと同時に含有させることにより相乗的に耐蝕性を向上*

*する。TM群の元素は、5原子%以上20原子%以下とする。5原子%未満または20%を超えると非晶質形成能が低くなる。より好ましい範囲は、10原子%以上20原子%以下である。

【0014】C, B, Pの合計含有量は10原子%以上35原子%以下とし、各成分の割合は、C_{1-x}B_xP_yで示される。Bの含有量xは、0.11≤x≤0.85(すなわちc=35のとき4~30原子%)で示される範囲とする。より好ましくは、0.11≤x≤0.29である。CおよびBは併用することにより高い非晶質形成能を有するとともにBは高い耐蝕性をもたらす元素である。BおよびCがこの範囲外ではΔT_xが50K未満となる。

【0015】Pは、B, Cと併用することにより非晶質形成能を高くする元素であり、本発明の合金に必要に応じて含有させることができる。Pの含有量は0≤y≤0.57の範囲、より好ましくは、0≤y≤0.29の範囲とする。

【0016】図1は、具体例として、(C_{1-x}B_xP_y)=25原子%の場合、すなわち、Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆(C_{1-x}B_xP_y)₂₅のアモルファス合金のΔT_xのB, C, P組成依存性を示す。また、表1は、Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆(C_{1-x}B_xP_y)₂₅のガラス遷移温度T_g、結晶化温度T_x、過冷却液体領域ΔT_xを示す。

【0017】

【表1】

No.	合金組成	T _g	T _x	ΔT _x
1	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₂₀ B ₅	890	949	59
2	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C _{17.5} B _{7.5}	886	963	77
3	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₅ B ₁₀	885	979	94
4	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₀ B ₁₅	896	965	69
5	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₅ B ₅ P ₅	867	938	71
6	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₀ B ₁₀ P ₅	883	956	73
7	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₀ B ₅ P ₁₀	873	943	70
8	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₂₅	850	894	44
9	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₂₀ P ₅	848	901	53
10	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₅ P ₁₀	855	907	52
11	Fe ₄₃ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₀ P ₁₅	876	912	36

【0018】図1に示すように、50Kを超える大きなΔT_xがC:5~23原子%, B:2~18原子%, P:0~14原子%の組成範囲で得られる。C:7~20原子%, B:3~17原子%, P:0~12原子%の組成範囲で60Kを超えるΔT_xが得られる。C:12~17原子%, B:8~12原子%, P:0~5原子%では、80Kを超える大きなΔT_xが得られる。表1に※50

※示すように、No. 1~7の組成の合金では、いずれもΔT_xが50K以上で、T_gは850K以上である。

【0019】No. 9とNo. 10では、Bを含有しなくてもΔT_xが50K以上であるが、No. 5, 6, 7と対比するとCとともにBを含有させることによりΔT_xを顕著に増大させることができ、かつ耐蝕性を顕著に向上させることができることが分かる。

【0020】本発明のFe基アモルファス合金は、公知のアモルファス合金と同様、溶融状態から公知の片ロール法、双ロール法、回転液中筋糸法、アトマイズ法等の種々の方法で冷却固化させ、薄帯状、フィラメント状、粉粒体状のアモルファス固体を得ることができる。また、本発明のFe基アモルファス合金は、大幅にアモルファス形成能が改善されているため、上述の公知の製造方法のみならず、好ましくは、溶融合金を金型に充填铸造することにより0.5mm²以上の断面積の任意の形状のバルクアモルファス合金を得ることができる。

【0021】例えば、代表的な金型铸造法においては、合金を石英管中でアルゴン雰囲気中で溶融した後、溶融合金を噴出圧0.5~3.0kg/cm²で銅製の金型内に充填凝固させることにより1.2mm径(1.13mm²の断面積)までの丸棒状などのバルクアモルファス合金塊を得ることができる。さらには、アーク溶解法、石英管水焼き入れ法、ダイカストキャスティング法およびスクイズキャスティング法等の製造方法を適宜用いることもできる。

【0022】メルトスピントした合金は、全組成範囲で結晶性を示さず、アモルファス相の形成を確認した。さらに、 ΔT_x が50Kを超える上記の限定された組成範囲では銅鑄型铸造法によりバルクアモルファス合金を容易に形成できることを確かめた。本発明のFe-Cr基バルクアモルファス合金は、非晶質相を体積100分率で50%以上含んでいればその所定の特性が得られる。

【0023】本発明の合金は、例えば、強度と耐摩耗性が要求される小型精密機器の部品および耐蝕性が要求される配管等に適する特性を有している。粉末形態で得られた本発明の合金粉末あるいは粉末状以外の形態で得られた合金を粉末化したものを作成型用に充填し、焼結する方法により特定の形状の部品を製造することもできる。

【0024】本発明のFe基バルクアモルファス合金は、例えば、Fe₄₂Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₈合金で、3500MPaの高い圧縮強度(σ_f)、240GPaのヤング率(E)、1.7%の破断伸び(ϵ_f)および1300のビッカース硬さ(Hv)を示す。降伏伸び(ϵ_y)~9.8Hv/3Eおよび $\epsilon_f = \sigma_f/E$ の比は、対応する単ロールアモルファスリボンの値とほぼ同じで*40

*ある。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1~5

Fe, Cr, Moの純金属および純結晶B、Cの混合物をAr雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解し下記の組成のFe基合金のプレアロイインゴットを調製した。

実施例1···Fe₄₇Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₃

実施例2···Fe₄₆Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₄

10 実施例3···Fe₄₄Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₆

実施例4···Fe₄₂Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₈

実施例5···Fe₄₀Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₁₀

プレアロイインゴットから丸棒材を銅鑄型铸造法により製造した。銅鑄型の内部空隙は、長さは約45mmで一定であり、直径は1.2mmとした。

【0026】アモルファス構造は、X線回折法および光学顕微鏡により観察した。熱的安定性は、0.67K/sの加熱速度で示差走査熱量分析を用いて評価した。結晶化した構造は、X線回折法および透過電子顕微鏡によって観察した。機械的性質は室温で 4.4×10^{-4} s⁻¹の歪み速度でインストロン型試験機を用いて測定した。破断面は走査電子顕微鏡で観察した。

【0027】図2は、実施例の丸棒材(直径1.2mm、長さ45mm)の形状と外観を示す。丸棒材は良好な金属光沢を有している。結晶相の析出に基づく表面のでこぼこはもちろん、ガスの混入に基づく空隙も丸棒材の外面に見られない。

【0028】図3は、実施例1~5の各丸棒材のX線回折パターンを示す。各実施例の合金は、結晶のピークのない広いピークから明らかのようにアモルファス相のみからなる。

【0029】図4は、実施例2、3、4のアモルファス合金のDSC曲線を示す。各合金は、矢印で示す温度のガラス遷移、続いて過冷却液体領域、次いで結晶化を示した。表2にこれらの実施例のガラス遷移温度Tg、結晶化温度Tx、過冷却液体領域 ΔT_x 、融点Tm、ガラス遷移温度/融点Tg/Tmの具体的数値を示す。

【0030】

【表2】

	合金組成	Tg	Tx	ΔT_x	Tm	Tg/Tm
実施例2	Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₄	862	915	53	1389	0.62
実施例3	Fe ₄₄ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₆	870	932	62	1414	0.62
実施例4	Fe ₄₂ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₈	887	947	60	1405	0.63

【0031】TgとTxは、B含有量の増加に伴い、862Kから887Kおよび915Kから947Kの範囲でそれぞれ増加する。過冷却液体領域 ΔT_x は、Bが4

原子%では53Kであり、Bが6原子%で62Kを示す

※し、次いで、Bが8原子%では60Kに低下する。Tg/Tmは0.62~0.63であり、TmからTgまでの温度域は小さい。

※50 【0032】図5は、実施例2、3、4の合金を大気中

で298Kの1M、6M、12Mの塩酸溶液中で測定した定電位分極曲線である。各実施例のFe-Cr基アモルファス合金は、いずれも不働態化している。また、1000mVの高電位まで分極しても孔食が発生しない優れた耐蝕性を示していることが明らかである。

【0033】図6は、同様の条件で測定した電位の時間変化曲線である。図7は、同様の条件で168時間測定した結果による1年当たりの腐食速度(mm)を示している。B含有量が8原子%の実施例4は最も耐蝕性が優れている。

【0034】実施例2の丸棒材とメルトスピントリボン材の圧縮破断強度(σ_f)、ヤング率(E)、および弾性伸(ϵ_f)を含む全伸は、実施例2の丸棒材では、それぞれ、3500MPa, 240GPa, および1.7%、リボン材では、それぞれ、3400MPa, 240GPa, および2.0%であり、機械的性質については明瞭な差はないことを示している。丸棒材のビッカース硬さは、Hv1300であり、ゆえに9.8Hv/3Eおよび σ_f/E はそれぞれ、0.07と0.014である。これらの比は、良好な延性をもつ他のアモルファス合金のこれまでの値とほぼ同様である。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、非晶質形成能に優れた高耐蝕性・高強度の新規なFe基バルク

アモルファス合金を提供するものであり、Fe基アモルファス合金の構造材料、化学材料等の分野への実用化に寄与するところ大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、 $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}(C_{1-x}B_xP_y)$ バルクアモルファス合金の ΔT_x のB, C, P組成依存性を示す。

【図2】図2の(a)は、実施例1の丸棒材、同じく(b)は、実施例2の丸棒材の形状と外観を示す図面代用写真である。

【図3】図3は、実施例1～5の各丸棒材のX線回折パターンを示すグラフである。

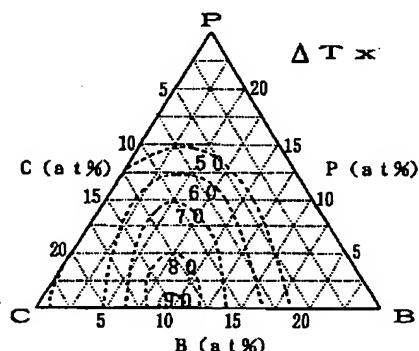
【図4】図4は、実施例2、3、4のバルクアモルファス合金のDSC曲線を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例2、3、4の合金を大気中で298Kの1M、6M、12Mの塩酸溶液中で測定した定電位分極曲線を示すグラフである。

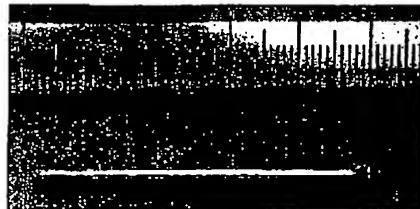
【図6】図6は、実施例2、3、4の合金を大気中で298Kの1M、6M、12Mの塩酸溶液中で測定した電位の時間変化曲線を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例2、3、4の合金を大気中で298Kの1M、6M、12Mの塩酸溶液中で168時間測定した結果による1年当たりの腐食速度(mm)を示すグラフである。

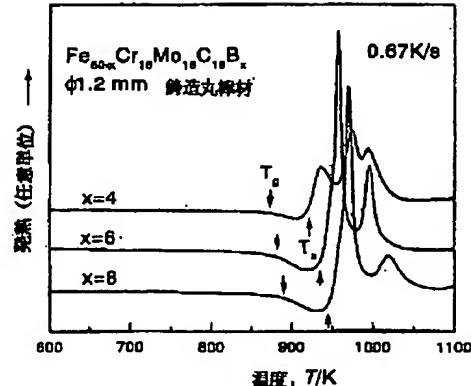
【図1】



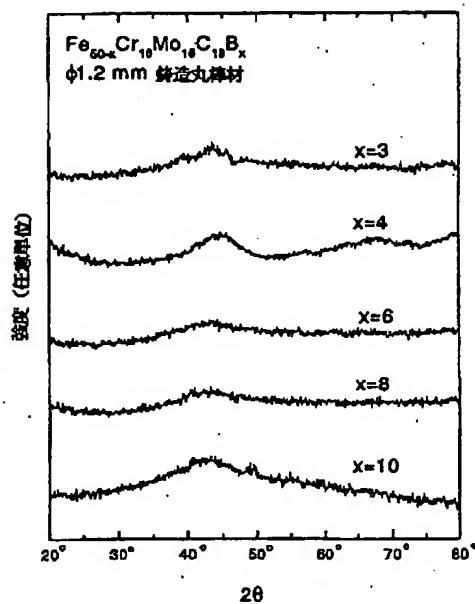
【図2】



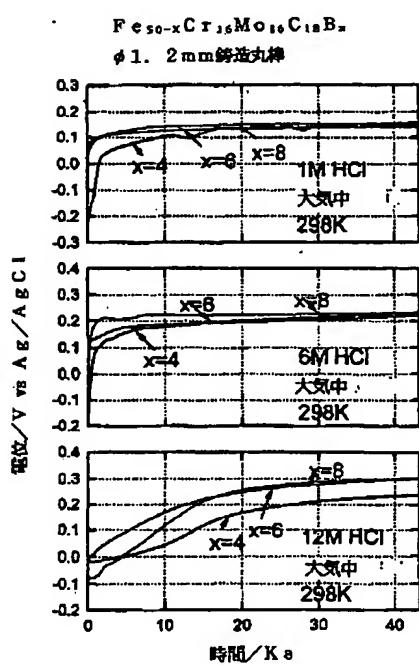
【図4】



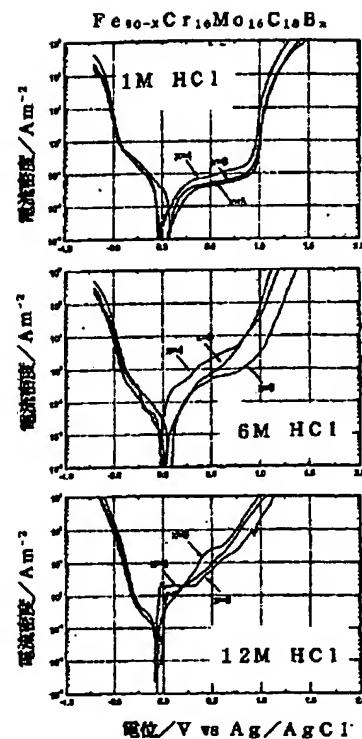
【図3】



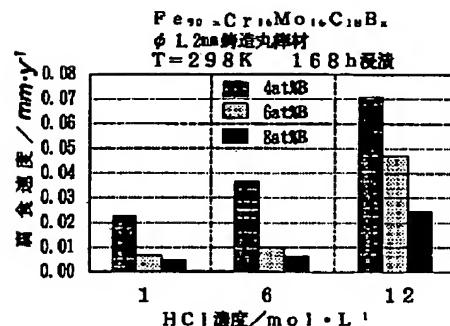
【図6】



【図5】



【図7】



Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over 100 K

Tao Zhang*, Akihisa Inoue** and Tsuyoshi Masumoto**

Amorphous alloys exhibiting a wide supercooled liquid region above 100 K were found to form in a compositional range from 0 to 3%Co, 0 to 15%Ni and 10 to 23%Cu in $Zr_xAl_{7-x}Cu_{2.5}(Co_{1-x},Ni,Cu)_2$ system by melt spinning. The temperature span $\Delta T_s (= T_g - T_s)$ between glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_s) reaches as large as 127 K for $Zr_{45}Al_{2.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$. The T_g and hardness (H) increase from 622 to 685 K and 426 to 502 with increasing Co content while the T_s decreases from 749 to 690 K, resulting in the decrease of ΔT_s from 127 to 30 K with increasing Co content. The compositional effect on T_g , T_s , ΔT_s and H , indicates that there is no close relation between the magnitude of the attractive bonding force and the stability of the supercooled liquid. The high stability of the supercooled liquid against the nucleation and growth of a crystalline phase in the limited composition range seems to result from a highly dense random packing structure consisting of atoms with an optimum atomic size ratio and a large negative enthalpy of mixing.

(Received May 23, 1991)

Keywords: amorphous phase, zirconium-aluminum-nickel-copper alloy, wide supercooled liquid region, glass transition, melt spinning, thermal stability

I. Introduction

The existence of a wide supercooled liquid region at temperatures below the onset temperature of crystallization is expected to result in the warm-working to various bulk shapes through a large viscous flowability of the supercooled liquid. In addition, the production of an amorphous bulk by casting the melt into a metallic mold seems to be possible through the high resistance of the supercooled liquid against the nucleation and growth of a crystalline phase. Accordingly, search into an amorphous metallic system exhibiting a significant supercooled liquid region before crystallization comparable to that for glassy oxides and fluorides is important in a subsequent progress of amorphous metallic materials. It has previously been reported⁽¹⁾ that the formation of an amorphous alloy with significant supercooled liquid region is limited to noble metal base systems such as Pd-Ni-P, Pd-Ni-Si and Pt-Ni-P etc. More recently, the present authors have reported that a similar wide supercooled liquid region appears in new metal-metal type amorphous systems such as La-Al-Ni⁽²⁾, La-Al-Cu⁽³⁾, Zr-Al-Ni⁽⁴⁾ and Mg-Ni-Y⁽⁵⁾, etc. The largest temperature span between T_g and T_s , $\Delta T_s (= T_g - T_s)$ in these metal-metal type amorphous alloys reaches as large as 71 K. In a subsequent study on the search of an amorphous alloy with a larger ΔT_s value, we have found that an extremely wide supercooled liquid region above 100 K appears in the temperature range below T_g for amorphous alloys in

the Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) quaternary and pentad systems. The first aim of this paper is to clarify the alloy composition of the Zr-Al-TM amorphous alloys exhibiting the wide supercooled liquid region and the sequent transformation behavior of amorphous solid, glass transition, supercooled liquid and crystalline solid for the amorphous alloys with large ΔT_s values above 100 K. The second is to investigate the reason for the appearance of the extremely wide supercooled liquid region in the Zr-Al-TM amorphous alloys.

II. Experimental Procedure

Quaternary and pentad alloys in Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) system were used in the present study. Their ingots were prepared by arc-melting a mixture of pure Zr (99.6 mass%), Al (99.99 mass%), Co (99.5 mass%), Ni (99.9 mass%) and Cu (99.99 mass%) metals in a purified argon atmosphere. The compositions are nominally expressed in atomic per cent. From the master alloy ingots, ribbons with a cross section of about 0.03×1.5 mm² were prepared by a single roller melt-spinning technique in an argon atmosphere. The amorphicity of the melt-spun ribbons was examined by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy techniques. The specific heat (C_p) associated with the sequent structural change in amorphous solid, glass transition, supercooled liquid and crystallization was measured with a differential scanning calorimeter (DSC). The accuracy of the data was about ± 0.4 J/mol·K for absolute C_p values and better than ± 0.1 J/mol·K for the relative C_p or ΔC_p measurements. The samples were first scanned at 0.67 K/s (40 K/min) to the temperature of the supercooled liquid to obtain data in the as-quenched state, and

* Graduate Student, Tohoku University, Sendai 980, Japan.

** Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan.

then cooled to room temperature. The $C_p(T)$ measurement was immediately repeated *in situ* to obtain the data on the control sample. This test procedure is essential in order to eliminate any possible error that might result from the drift in the calorimeter between the measurements. Hardness of the ribbon specimens was measured by a Vickers microhardness tester with a 0.98 N (100 gf load). Eight to ten symmetrical indentations were used to determine the average microhardness value.

III. Results

Figure 1 shows the composition range in which an amorphous phase in $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x},Ni_x,Cu_x)_{25}$ alloys is formed by melt spinning, along with the data of bending ductility of the amorphous alloys. The alloy composition of $Zr_{65}Al_{7.5}TM_{27.5}$ was chosen because the largest ΔT_x value was obtained in $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$. An amorphous phase was formed over the entire composition range and all the amorphous alloys were found to exhibit good bending ductility which is shown by a 180 degree bending without fracture. Figure 2 shows the compositional dependence of T_x for the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co, Ni, Cu)_{25}$ amorphous alloys. As is evident from the contour lines, the T_x value shows a minimum around $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}Co_{10}Ni_{15}$ and increases gradually with a deviation from the composition. Particularly, the increase in T_x with increasing Cu content is significant. The highest T_x is 750 K in the vicinity of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{15}Cu_{22.5}$. Considering that the melting and boiling temperatures of the TM elements are the highest for Co, followed by Ni and then Cu, the compositional effect on T_x for the Zr-Al-Co-Ni-Cu amorphous alloys is independent of the bonding nature of the TM elements themselves. The in-

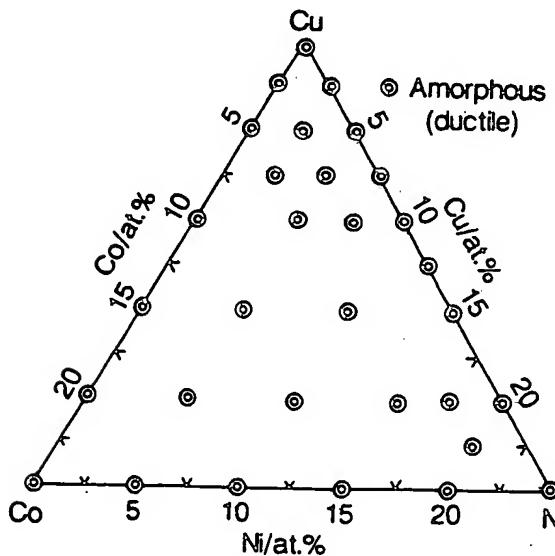


Fig. 1 Composition range for formation of the amorphous phase in the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x},Ni_x,Cu_x)_{25}$ system. The symbol marked with a double open circle represents the formation of an amorphous phase with good bending ductility.

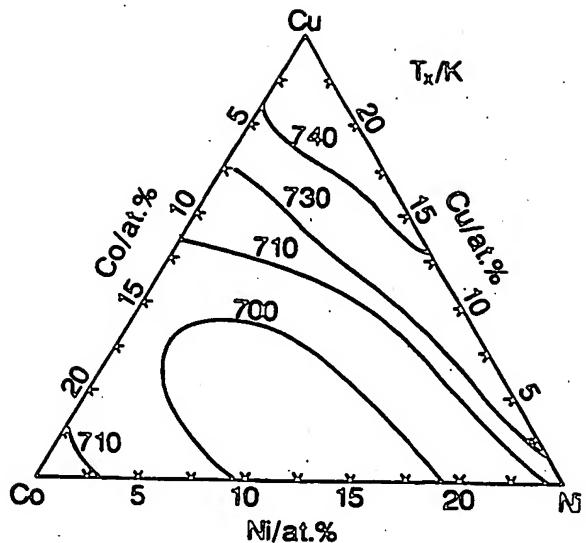


Fig. 2 Compositional dependence of the onset temperature of crystallization (T_x) of $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x},Ni_x,Cu_x)_{25}$ amorphous alloys.

dependence suggests that the thermal stability of the Zr-Al-Co-Ni-Cu amorphous alloys is dominated by the bonding nature among the different atoms.

As examples, Fig. 3 shows the DSC curves of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_5Cu_{22.5}$, $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ and $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{15}Cu_{12.5}$ amorphous alloys exhibiting higher T_x values. It is seen that the three alloys crystallize through a single stage accompanied by an exothermic heat ranging from 3.13 to 3.74 kJ/mol. In addition to the exothermic peak, one can notice an endothermic reaction with very wide temperature span in the temperature range below the onset temperature of crystallization (T_x). For instance, the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy begins to transform from the amorphous solid to a supercooled liquid at about 630 K and keeps the supercooled liquid state in a wide temperature span reaching 120 K, followed by crystallization at about 750 K. The largest temperature span of the supercooled liquid region for amorphous metallic materials is known to be 50 to 70 K for Pt-Ni-P⁽⁶⁾, Pd-Ni-P⁽⁶⁾, La-Al-Ni⁽²⁾, Zr-Al-Ni⁽⁴⁾, Mg-Ni-La⁽⁷⁾, etc. It is therefore said that the largest ΔT_x value of the Zr-Al-Ni-Cu alloys is about 1.5 times as large as the largest value in all amorphous alloys reported up to date.

Figure 4 shows the compositional dependence of T_b for $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co, Ni, Cu)_{25}$ amorphous alloys. The T_b value shows the lowest value of 622 K for $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ and increases to 685 K with increasing Co and Ni contents. In comparison with the data of T_x shown in Fig. 2, one can notice that the compositional dependence of T_b is roughly inverse to that of T_x . That is, there is a tendency for T_b to increase with an increase of the melting temperature of the TM elements. Based on the data shown in Figs. 2 and 4, the compositional effect on the ΔT_x value for the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}TM_{25}$ amorphous alloys is shown in Fig. 5. The ΔT_x value is maximum (127 K) for $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ and decreases with a devia-

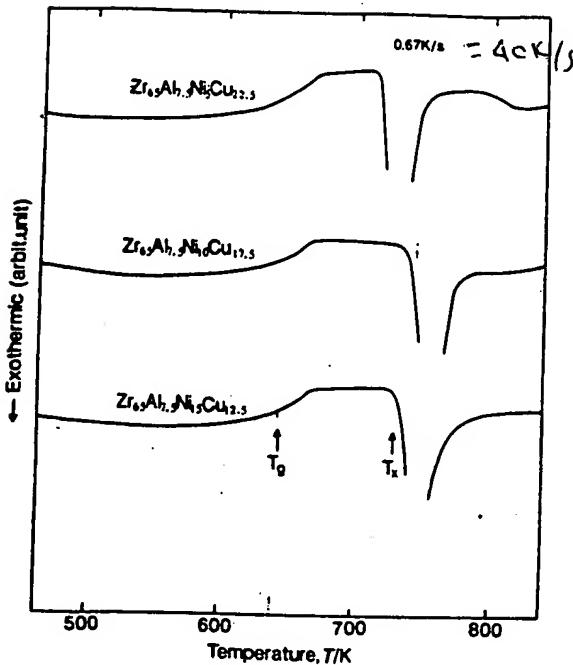


Fig. 3 Differential scanning calorimetric (DSC) curves of amorphous $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_5Cu_{22.5}$, $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ and $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{15}Cu_{12.5}$ alloys.

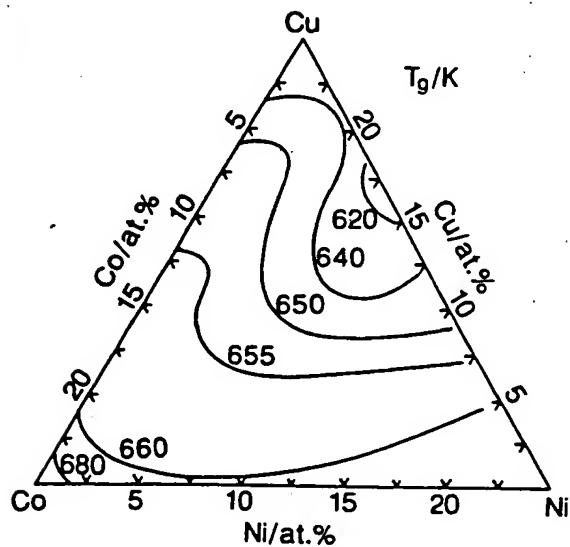


Fig. 4 Compositional dependence of the glass transition temperature (T_g) of $Zr_{65}Al_{17.5}Cu_{22.5}(Co_{1-x},Ni_xCu_y)_{25}$ amorphous alloys.

tion from the alloy component. The decrease of the ΔT_x is more significant with increasing Co content, though all the Zr-Al-Co-Ni-Cu amorphous alloys exhibit a supercooled liquid region above 30 K. The compositional dependence of the ΔT_x value is similar to that of T_g and the higher thermal stability is obtained in a simultaneous dissolution of Cu and Ni elements. Thus, the thermal stability of the supercooled liquid against the nucleation and growth of a crystalline phase is independent of the melting and boiling temperatures of the TM elements and

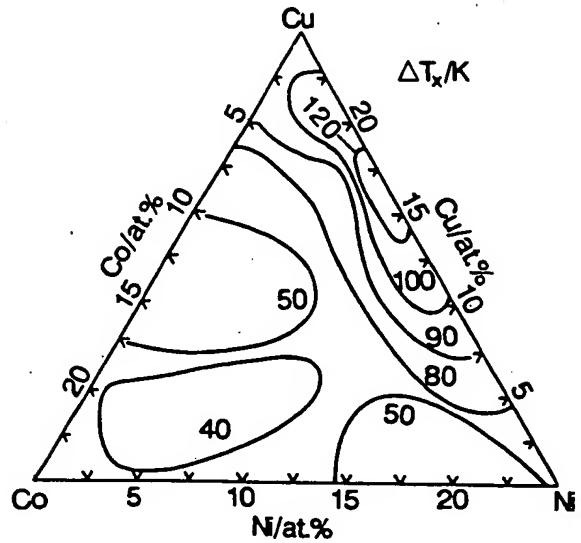


Fig. 5 Compositional dependence of the temperature span ΔT_x between T_g and T_x of $Zr_{65}Al_{17.5}Cu_{22.5}(Co_{1-x},Ni_xCu_y)_{25}$ amorphous alloys.

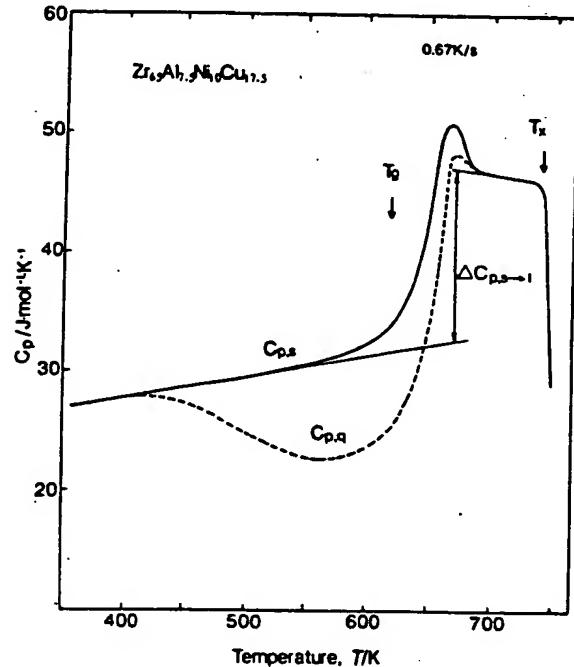


Fig. 6 The thermogram $C_{p,q}(T)$ of an amorphous $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy in the as-quenched state. The solid line represents the thermogram $C_{p,q}(T)$ of the sample heated to 720 K.

decreases significantly with increasing Co content.

In order to examine the change of the specific heat by the transition of an amorphous solid to a supercooled liquid and the temperature dependence of the specific heat in the amorphous solid and supercooled liquid, the detailed differential scanning calorimetric measurement was made for the Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloys with large ΔT_x values above 100 K. Figure 6 shows the thermograms of the $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy with the

largest ΔT_g value of 127 K. The C_p value of the as-quenched phase is 26.9 J/mol·K near room temperature. As the temperature rises, the C_p value increases gradually and begins to decrease, indicating an irreversible structural relaxation at about 410 K. With a further increase in temperature, the C_p value shows its minimum at about 570 K, then increases rapidly in the glass transition range from 600 to 670 K and reaches 47.0 J/mol·K for the supercooled liquid around 685 K. With further increased temperature, the C_p value of the supercooled liquid decreases gradually and then rapidly due to crystallization at 740 K. It is seen in Fig. 6 that the transition of the amorphous solid to the supercooled liquid takes place accompanied by a large increase in the specific heat, $\Delta C_{p,s-1}$, reaching 14.5 J/mol·K. The difference in $C_p(T)$ between the as quenched and the reheated states, $[\Delta C_p(T)]$, manifests the irreversible structural relaxation which is presumed to arise from the annihilation of various kinds of quenched-in "defects" and the enhancement of the topological and chemical short-range ordering through the atomic rearrangement. The details of the structural relaxation behavior will be described elsewhere.

The $\Delta C_{p,s-1}$ value for the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}TM_{25}$ amorphous alloys was examined as a function of TM composition. As a result, it was found that the $\Delta C_{p,s-1}$ value is in the range of 13 to 15 J/mol·K over the whole composition range and no distinct compositional dependence of the $\Delta C_{p,s-1}$ value is seen for the Zr-Al-Cu-TM alloys with ΔT_g values larger than about 30 K.

It is important to examine the reduced glass transition temperature (T_g/T_m) for the Zr-Al-Cu-TM amorphous alloys exhibiting the wide supercooled liquid region. As an example, Fig. 7 shows the DTA curves during heating and cooling at 0.33 K/s for a $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy with the largest ΔT_g value. It is seen that the fusion phenomenon appears through an endothermic reaction on the heating curve in the temperature range above T_g and an exothermic reaction on the cooling curve. When the onset temperature of the endothermic or the exothermic reaction is regarded as a melting temperature (T_m), the T_g/T_m value can be evaluated to be 0.58 for the Zr-Al-Ni-Cu alloy. Similarly, the T_g/T_m value was measured to be 0.58 for $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{12.5}Cu_{15}$ and 0.59 for $Zr_{65}Al_{7.5}Co_5Ni_5Cu_{17.5}$. Unexpectedly, no amorphous alloy exhibiting T_g/T_m values above 0.60 is obtained in the Zr-Al-TM system. The T_g/T_m value is nearly the same as that (0.57 to 0.59) for Al-Ln-TM (Ln=lanthanide metal) amorphous alloys in which the ΔT_g value is as small as 20 to 30 K¹⁸. These results indicate that there is no close relation between ΔT_g and T_g/T_m . We have confirmed¹⁹ that the Zr-Al-Ni-Cu alloys can be amorphized in a cylindrical form by the metallic mold casting method. The critical diameter for formation of an amorphous phase is as large as about 7.0 mm for the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ with the largest ΔT_g and decreases to about 1.5 mm with a decrease of ΔT_g to 40 K, though the T_g/T_m value is almost independent of TM composition. Accordingly, a unique amorphous structure leading to

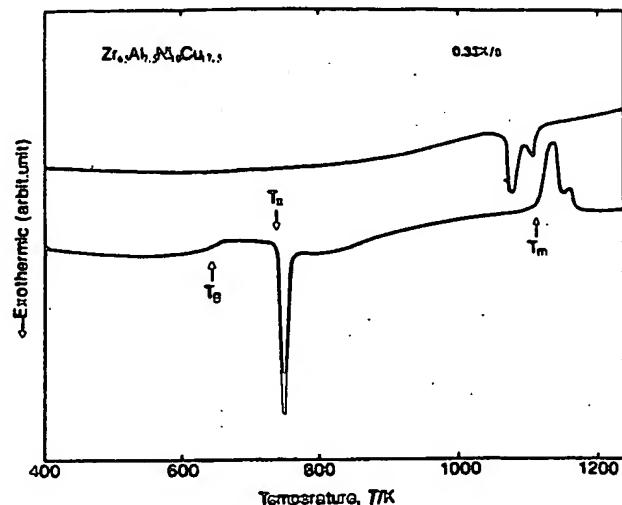


Fig. 7 Differential thermal analytical (DTA) curves of a $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy.

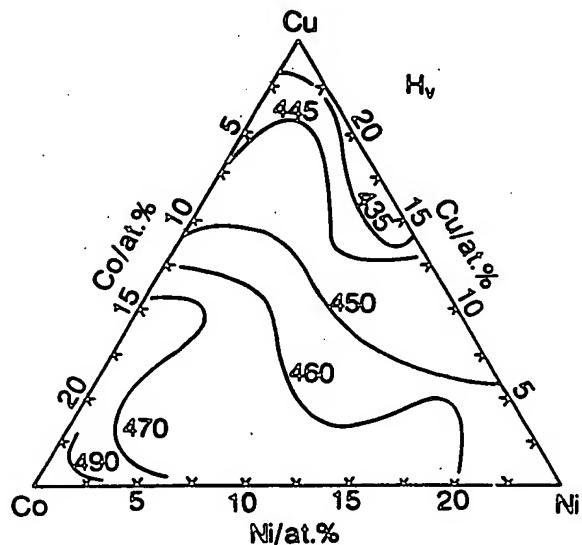


Fig. 8 Compositional dependence of Vickers hardness number (H_v) of $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x}Ni_xCu_2)_x$ amorphous alloys.

the large ΔT_g value is thought to be the origin for the high glass-forming capacity of the Zr-Al-TM alloys.

Vickers hardness (H_v) was measured for the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}TM_{25}$ amorphous alloys with the aim of evaluating the compositional effect on the magnitude of bonding force of the constituent elements. As shown in Fig. 8, the H_v number is 435 in the vicinity of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{20}$, increases gradually with increasing Co and Ni contents. The compositional effect on the bonding nature is dependent on the melting and boiling temperatures of the TM elements themselves. The feature of the compositional effect on H_v is analogous to that for T_g and is inverse to that for ΔT_g . These compositional dependences suggest that the bonding force of the amorphous solid represented by T_g and H_v is dominated

by the bonding nature among the different constituent elements while the thermal stability of the supercooled liquid represented by T_g and ΔT_g is independent of the bonding nature of the TM elements themselves and among the different constituent elements. That is, the ease of nucleation and growth of a crystalline phase is independent of the bonding nature among the constituent elements and seems to be dominated by other factors.

IV. Discussion

It has been reported⁽¹⁰⁾ that the glass transition is scarcely observed in Zr-rich Zr-Ni and Zr-Cu binary and Zr-Ni-Cu ternary amorphous alloys and the ΔT_g is below 10 K for the binary and ternary alloys. In addition, no glass transition is observed in Zr-rich Zr-Co amorphous alloys⁽¹¹⁾. Accordingly, it is interpreted that the dissolution of Al into the Zr-rich Zr-TM binary and ternary amorphous alloys results in a distinct appearance of the glass transition through an increase of thermal stability of the supercooled liquid. Furthermore, it has previously been shown⁽⁹⁾ that the T_g , ΔT_g and hardness (H_v) of Zr-Ni-Al and Zr-Cu-Al amorphous alloys increase significantly by the dissolution of an optimum amount of Al, in comparison with those for the Zr-rich Zr-TM binary amorphous alloys. Here, we shall discuss the reason why the thermal stability of the supercooled liquid (ΔT_g) in the Zr-rich Zr-TM system and the T_g and H_v of the Zr-rich Zr-TM amorphous solid increase by the dissolution of Al. It has previously been pointed out⁽¹²⁾ that the atomic configuration on a short-range scale reflects the corresponding equilibrium intermetallic compounds. This concept originates mainly from the change in the chemical (or compositional) short-range ordering in the Zr-rich Zr-TM amorphous alloys by the dissolution of Al. As another concept to discuss the thermal stability in the amorphous phase, one can remind of a topological short-range ordering. It is generally believed that the higher the packing density the higher are the thermal stability and mechanical strength of an amorphous phase (or the higher is the resistance of the supercooled liquid against the transformation into crystalline phases). The atomic radius of Zr, Al, Co, Ni and Cu is 0.160, 0.143, 0.125, 0.125 and 0.128 nm, respectively, and hence the size of Al is located between Zr and TM. The intermediate atomic size of Al is presumed to be appropriate to fill up the vacant site in the disordered structure consisting of Zr and TM with large differences in atomic size, leading to an increase of the packing density in the amorphous solid and supercooled liquid. It is therefore presumed that the high stability of the supercooled liquid and the improved properties of the amorphous solid originate partly from the increase of the packing fraction in the amorphous structure by the dissolution of Al. In other words, the lower thermal stability and the lower hardness of Zr-rich Zr-TM amorphous alloys are probably because the amorphous structure has a more loose atomic configuration as compared with those for the Zr-Al-TM amorphous alloys. Furthermore, the coexistence

of Cu and Co or Ni is thought to cause a further increase of the packing fraction in the disordered structure presumably because of the slight difference in atomic size between Cu and Co or Ni as well as in the bonding nature of Cu and Co or Ni against the other constituent elements. Similarly, the reason why no significant increase of ΔT_g is seen by the addition of Co to the Zr-Al-Ni-Cu alloys is presumably due to the same atomic size of Co and Ni elements. This concept is supported from the previous and present results; the alloy systems in which the addition of Al brings about a significant increase of the ΔT_g are always composed of the elements with the atomic sizes which are considerably larger or smaller than that of Al, in addition to a large negative enthalpy of mixing between Al and Zr or TM, as exemplified for Zr-Al-(Co, Ni, Cu), Ln-Al-(Ni or Cu)⁽²⁾⁽³⁾ and Mg-Ln-(Ni or Cu)⁽³⁾⁽⁴⁾ alloys. In addition, the formation of a more dense random packing structure in their amorphous alloys consisting of three different elements with larger, intermediate and smaller atomic sizes has been confirmed in the structure data⁽¹²⁾ of Mg-Ln-(Ni or Cu) amorphous alloys⁽¹³⁾ obtained by the anomalous X-ray diffractometry technique.

V. Summary

Amorphous alloys exhibiting a wide supercooled liquid region were searched in the $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x}, Ni_xCu)_2$ system. The amorphous alloys exhibiting good bending ductility are formed in the entire composition range. Furthermore, all the Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) amorphous alloys exhibit a supercooled liquid region with the large temperature span above about 30 K. In particular, the alloy in the vicinity of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ has the largest temperature span $\Delta T_g (=T_g - T_b)$ reaching 127 K. The ΔT_g value is believed to be the largest in metallic amorphous materials reported up to date. The T_b and H_v of the Zr-Al-TM amorphous alloys increase from 622 to 685 K and 426 to 502 with increasing Co content while the T_g has an inverse compositional dependence and decreases from 749 to 690 K. The compositional effect on T_b , T_g , ΔT_g and H_v indicates an absence of a close relation between the magnitude of the bonding nature among the constituent elements and the thermal stability of the supercooled liquid. The extremely high stability of the supercooled liquid against crystallization is presumably because the multiplication to the quaternary and pentad systems results in the formation of a more dense random packing structure through an optimization of atomic size ratio.

REFERENCES

- (1) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., 43 (1980), 353.
- (2) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 30 (1989), 965.
- (3) A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 104.
- (4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 177.
- (5) S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 31

- (1990), 929.
- (6) H. S. Chen: Mater. Sci. Eng., 23 (1976), 151.
- (7) A. Inoue, M. Kohinata, A. P. Tsai and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 30 (1989), 378.
- (8) A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, H. M. Kimura and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1579.
- (9) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: unpublished research (1991).
- (10) Z. Altounian, T. Guo-Hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., 54 (1983), 3111.
- (11) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: unpublished research, (1990).
- (12) K. Suzuki: *Materials Science and Amorphous Metals*, ed. by T. Masumoto, Ohmu Publishing Co., Tokyo, (1982), p. 48.
- (13) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 31 (1990), 228.